Ueber die

Angreifbarkeit der Nickel-Kochgeschirre durch organische Säuren.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

der hohen medicinischen Facultät zu Basel

vorgelegt von

Albert Rohde

approb. Arzt.

München 1889.

Druck von R. Oldenbourg.

Ueber die

Angreifbarkeit der Nickel-Kochgeschirre durch organische Säuren.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

der hohen medicinischen Facultät zu Basel

vorgelegt von

Albert Rohde

approb. Arzt.

München 1889.

Druck von R. Oldenbourg.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0156

Die seit einer Reihe von Jahren in den Handel gebrachten Nickel-Kochgeschirre, entweder aus nickelplattirtem Eisenbleche oder auch aus reinem Nickel bestehend, haben im allgemeinen leicht Eingang beim Publikum gefunden.

Der grosse Vorzug der Nickelgeschirre gegenüber den in unseren Haushaltungen gebräuchlichen aus Kupfer und dessen Legirung mit Zink, dem Messing angefertigten Geschirren, deren leichte Oxydirbarkeit, das sog. »leichte Anlaufen«, auch beim Nichtgebrauche, schon an der freien Luft, bekanntlich einen nicht unwesentlichen Beitrag liefert zu den kleinen Aergernissen unserer Hausfrauen und den Mühseligkeiten ihrer Bediensteten, diese genannte schlechte Eigenschaft nicht zu besitzen, und selbst beim Gebrauche, bei der Zubereitung von Speisen in denselben ihren schönen silberähnlichen Metallglanz, wenigstens an der Aussenfläche, nur sehr langsam zu verlieren, wird wohl in erster Linie ihrer leichten Einführung zu statten gekommen sein, dann aber auch sicherlich der Umstand, dass bei dem Gebrauche der Nickelgeschirre weit weniger leicht gewisse verdächtige und das Publikum alarmirende Erscheinungen: ich meine die Ablagerung von Metallsalzen, sich bemerkbar machen, wie gerade bei dem Kupfer- und Messinggeschirren, die infolgedessen im Laufe der Zeit auch mehr und mehr, wenigstens nach meinen Erfahrungen darüber, zu einem blossen Decorations- als einem

Gebrauchsgegenstand in vielen Küchen unserer Haushaltungen geworden sind.

Es liegt daher, zunächst wenigstens noch, auch ein berechtigter Grund zu der Annahme vor, dass dieser Zweig der Nickelindustrie mehr und mehr Liebhaber und Abnehmer finden wird, und dürfte dies insbesondere auch noch dann der Fall sein, wenn der Einkaufspreis für Nickel- und die erwähnten anderen Geschirrsorten sich mit der Zeit annähernd gleich stellen sollte.

Die Frage nun, ob durch den regelmässigen und dauernden Gebrauch der Nickelgeschirre zu Kochzwecken der menschlichen Gesundheit nicht Gefahren — sei es entweder in der Form einer acuten oder chronischen Metallvergiftung — erwachsen könnten, ist bereits zu wiederholten Malen zum Gegenstand einer genauen physiologischen Durchforschung der Wirkung der Nickelsalze auf den thierischen Organismus gemacht worden, und werde ich auf die dabei gewonnenen Resultate von denjenigen Autoren, welche sich bei ihren Untersuchungen auch namentlich die Beantwortung der in obigem Sinne gestellten Fragen angelegen sein liessen, noch weiter unten zurückkommen. Entweder gar keine oder doch nur eine wenig eingehende Berücksichtigung (die Arbeit von Riche [1]) kam mir erst nach Abschluss der meinigen zu Gesicht) hatte jedoch bei allen den vorerwähnten Untersuchungen die Frage näch der chemischen Angreifbarkeit des Nickels überhaupt gefunden, und insofern die von Geerkens [2]) und Birnbaum [3]) in Deutschland darüber angestellten zu sehr verschiedenen Resultaten geführt hatten, schien es um so wünschenswerther, in dieser Richtung doch ebenfalls einige sichere Anhaltspunkte zu

1) Riche, »Recherches sur le nickel et ses alliages — Action des sels de nickel dans l'économie«. — Laborde und Riche, »Action du sulfate de nickel en injections hypodermiques et intra-veineuses«. Journal de Pharmacie et de Chimie. 1888.

2) Geerkens Franz, »Experimentelle Untersuchungen über die Wirkungen von Nickelsalzen«. Inaug.-Dissert. Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi, Bonn 1883. (Bei G. findet sich auch die einschlägige Literatur bis zum Jahre 1883 sehr ausführlich zusammengestellt.)

3) Birnbaum R., »Ueber die Widerstandskraft von Gefässen aus nickelplattirtem Eisenblech gegen organische Säuren«. Dingler's polytechn. Journal 1883 Bd. 240 S. 515.

gewinnen. Es war mein Bemühen, dieser letzteren Aufgabe, zu der ich Herrn Dr. K. B. Lehmann[1]), ehemaligem zweiten Assistenten am hygienischen Institute in München, die Anregung verdanke, durch eine Reihe von mit möglichster Sorgfalt ausgeführten Versuchen in dem genannten Institute gerecht zu werden und finden sich die dabei erlangten Resultate weiter unten zusammengestellt.

Dass dabei von allen complicirten Kochversuchen Abstand genommen worden ist, und ausschliesslich nur mit klaren und genau titrirten Säurelösungen gearbeitet wurde, welche einerseits eine durch gelöstes Nickelsalz in denselben bedingte Farbenveränderung immer leicht erkennen liessen und andererseits auch den qualitativen und quantitativen Nachweis in Lösung gegangener Nickelmengen wesentlich vereinfachen halfen, möchte ich aus den angeführten Gründen gerechtfertigt wissen. Im übrigen war der in allen Fällen eingehaltene Gang der Untersuchung folgender:

Zur Herstellung der verschiedenen Säurelösungen diente ausschliesslich destillirtes Wasser, und wurde deren jeweilig gewünschter procentischer Säuregehalt auf acidimetrischem Wege und mittels Normalnatronlauge, wobei Rosolsäure als Indicatorflüssigkeit zur Verwendung kam, immer genau hergestellt und controlirt. Bei den heiss anzustellenden Versuchen geschah diese letztere Controle erst, nachdem das destillirte Wasser vorher in einer Porzellanschale zum Sieden, diesem die entweder abgewogenen oder abgemessenen nöthigen Säuremengen hinzugefügt, und dann dasselbe abermals zum Kochen gebracht worden war. Auf diese Weise gelang es auch bei den immer gleichzeitig angestellten drei Controlversuchen eine nahezu gleich lange Versuchsdauer einzuhalten, da die betreffende Säurelösung in den damit zu prüfenden Geschirren in längstens fünf Minuten wieder auf ihren Siedepunkt gebracht werden konnte.

Das Erhitzen geschah stets auf vorher gut ausgeglühten Asbesttellern und über der nicht russenden Flamme eines Bunsenbrenners.

---

1) jetzigem Professor der Hygiene in Würzburg.

Vor Beginn eines jeden Versuches wurde das Gewicht jedes einzelnen Geschirres auf einer der empfindlichsten chemischen Wagen des Laboratoriums auf das genaueste festgestellt, und nach Beendigung desselben wurden die Geschirre zunächst mittels der Spritzflasche mit erwärmtem destillirten Wasser und zu wiederholten Malen abgespült, hierauf mit einem weichen, leinenen Tuche vorsichtig abgetrocknet, und dann nach Verlauf von ca. zwei Stunden auf ebenderselben Wage wiederum gewogen, um den durch den Angriff der Säure herbeigeführten Gewichtsverlust zu bestimmen. Ein Exsiccator kam dabei nicht in Anwendung, da dessen Gebrauch sich in unserem Falle von durchaus unwesentlichem Einflusse auf die Gewichtsbestimmung der zum Experimente dienenden Geschirre erwiesen hatte.

Sobald die Untersuchungen mit einer Säure abgeschlossen waren, wurde die durch den Angriff der Säure in ihrem Aussehen veränderte Innenfläche der Geschirre mit feinstem Smirgel geputzt, und derselben ein möglichst glänzendes Aussehen wieder zu verleihen gesucht, und dann erst mit einer anderen Säure weiter geprüft. Zur Prüfung kamen ausser den schon wegen ihres billigeren Preises am meisten im Gebrauche befindlichen nickelplattirten Geschirren, welche direct aus einer grösseren deutschen Fabrik für Nickelwaaren bezogen worden waren, auch Schalen aus reinem Nickel und solche aus Stahlblech, Kupfer und Messing, die einen möglichst starken Nickelüberzug in einem galvanischen Nickelbade erhalten hatten. Zur Bereitung des letzteren diente das bekannte Nickeldoppelsalz — Ammoniumnickelsulfat — mit einem geringen Zusatze von Salzsäure und zeigten die erwähnten und in demselben vernickelten Schalen sowohl an der Aussen- wie an der Innenfläche überall das gleiche tadellose und spiegelglänzende Aussehen.

Ich lasse hier nun zunächst die Resultate der in der angegebenen Weise angestellten Versuche folgen und werde über einzelne erwähnenswerthe Vorkommnisse dabei noch hinterher berichten.

Zur Orientirung diene noch: von den beiden unter einander stehenden grösseren Zahlen gibt die obere stets das Gewicht des

Geschirres vor Beginn des Versuches, die darunter stehende dasjenige nach Beendigung desselben an, und die rechts daneben stehende kleine Ziffer die Differenz zwischen der ersten und zweiten Wägung, ausgedrückt in Milligrammen.

I.

Galvanisch vernickelte Geschirre

von Schalenform und 200 ccm Inhalt, welche 2 Stunden lang kalt mit 100 ccm einer 2 proc. Essigsäure behandelt wurden, der sie eine ca. 90 qcm grosse Angriffsfläche darboten. Laboratoriumstemperatur 17 ° C.

Stahlblech	Kupfer	Messing
40,160	78,6795	63,660
40,159 — 1	78,6770 — 2,5	63,6585 — 1,5
40,159	78,6770	63,6585
40,158 — 1	78,6760 — 1	63,6570 — 1,5
40,158	78,6760	63,6570
40,157 — 1	78,6750 — 1	63,6565 — 0,5

Derselbe Versuch mit 4% Essigsäure:

40,157	78,6750	63,6565
40,156 — 1	78,6740 — 1	63,6540 — 2,5
40,156	78,6740	63,6540
40,156 — 0	78,6725 — 1,5	63,6525 — 1,5
40,156	78,6725	63,6525
40,1555 — 0,5	78,6715 — 1	63,6515 — 1,0

II.

Nickelplattirte Geschirre (frei von Vernietungsstellen).

Casserolenform, von 600 ccm Inhalt. Wurden 24 Stunden lang kalt mit 500 ccm einer 2 proc. Essigsäure behandelt. Angriffsfläche ca. 286 qcm. Laboratoriumstemperatur 16 ° C.

Stahlblech	Kupfer	Messing
200,4810	191,9010	210,6600
200,4550 — 26	191,8720 — 29	210,6360 — 24

Derselbe Versuch mit 4% Essigsäure:

Stahlblech		Kupfer		Messing	
200,4550		191,8720		210,6360	
200,4250	— 30	191,8420	— 30	210,6075	— 28,5

Versuch mit 2% Essigsäure, welche 3 Stunden lang in den Geschirren gesotten wurde:

200,4250		191,8420		210,6075	
200,4130	— 12	191,8285	— 13,5	210,5935	— 14

Derselbe Versuch mit 4% Essigsäure:

200,4130		191,8285		210,5935	
200,3945	— 18,5	191,7940	— 34,5	210,5690	— 24,5

III.
Nickelplattirte Geschirre.

Dieselben Casserolen wie im II. Versuch mit 500 ccm einer 2 proc. Citronensäure — kalt — 24 Stunden lang. Laboratoriumstemperatur 16° C.

Stahlblech		Kupfer		Messing	
200,3905		191,7985		210,5725	
200,3595	— 31	191,7645	— 34	210,5390	— 33,5

Derselbe Versuch mit 4% Citronensäure:

200,3595		191,7645		210,5390	
200,3345	— 25	191,7360	— 28,5	210,5140	— 25

Versuch mit 2% Citronensäure, welche 3 Stunden lang in den Geschirren gesotten wurde:

200,3345		191,7360		210,5140	
200,3185	— 16	191,7185	— 17,5	210,4990	— 15

Derselbe Versuch mit 4% Citronensäure:

200,3185		191,7185		210,4990	
200,3135	— 5	191,7055	— 13	210,4860	— 13

IV.

Nickelplattirte Geschirre.

Dieselben Casserolen wie im III. Versuch mit 500 ccm einer 2 proc. Weinsäure — kalt — 24 Stunden lang. Laboratoriumstemperatur 17 ° C.

Stahlblech	Kupfer	Messing
200,3115	191,7005	210,4820
200,2845 — 27	191,6715 — 29	210,4565 — 25,5

Derselbe Versuch mit 4% Weinsäure:

200,2845	191,6715	210,4565
200,2595 — 25	191,6460 — 25,5	210,4310 — 25,5

Versuch mit 2% Weinsäure, welche 3 Stunden lang in den Geschirren gesotten wurde:

200,2595	191,6460	210,4310
200,2465 — 13	191,6270 — 19	210,4180 — 13

Derselbe Versuch mit 4% Weinsäure:

200,2465	191,6270	210,4180
200,2410 — 5,5	191,6130 — 14	210,4100 — 8

V.

Nickelplattirte Geschirre.

Dieselben Casserolen wie im IV. Versuch mit 500 ccm einer 2 proc. Milchsäure — kalt — 24 Stunden lang. Laboratoriumstemperatur 17 ° C.

Stahlblech	Kupfer	Messing
200,2390	191,6030	210,4060
200,2100 — 29	191,5705 — 32,5	210,3760 — 30

Derselbe Versuch mit 4% Milchsäure:

200,2100	191,5705	210,3760
200,1830 — 27	191,5395 — 31	210,3465 — 29,5

Versuch mit 2% Milchsäure, welche 3 Stunden lang in den Geschirren gesotten wurde:

Stahlblech	Kupfer	Messing
200,1830	191,5395	210,3465
200,1710 — 12	191,5180 — 21,5	210,3325 — 14

Derselbe Versuch mit 4% Milchsäure:

200,1710	191,5180	210,3325
200,1540 — 17	191,4885 — 29,5	210,3130 — 19,5

VI.
Nickelplattirte Geschirre.

Dieselben Casserolen wie im V. Versuch mit 500 ccm einer 2 proc. Buttersäure — kalt — 24 Stunden lang. Laboratoriumstemperatur 18° C.

Stahlblech	Kupfer	Messing
200,1500	191,4860	210,3115
200,1365 — 13,5	191,4755 — 10,5	210,3010 — 10,5

Derselbe Versuch mit 4% Buttersäure:

200,1365	191,4755	210,3010
200,1265 — 10	191,4640 — 11,5	210,2885 — 12,5

Versuch mit 2% Buttersäure, welche 3 Stunden lang in den Geschirren gesotten wurde:

200,1265	191,4640	210,2885
200,1195 — 7	191,4535 — 10,5	210,2790 — 9,5

Derselbe Versuch mit 4% Buttersäure:

200,1195	191,4535	210,2790
200,1105 — 9	191,4380 — 15,5	210,2665 — 12,5

VII.
Reinnickel-Geschirre.

Zwei Schalen von je 500 ccm Inhalt — Schale I neu, ungebraucht, mit noch spiegelglänzender Innenfläche. Die von Schale II

mattglänzend und mit einigen Unebenheiten infolge früheren Gebrauches. Versuch mit 300 ccm einer 2 proc. Essigsäure — kalt — 3 Stunden lang. Angriffsfläche ca. 190 qcm. Laboratoriumstemperatur 18° C.

Schale I	Schale II
239,6820	227,4820
239,6800 — 2	227,4780 — 4
239,6800	227,4780
239,6775 — 2,5	227,4740 — 4
239,6775	227,4740
239,6755 — 2,0	227,4700 — 4

Derselbe Versuch mit 4% Essigsäure:

239,6680	227,4640
239,6660 — 2	227,4600 — 4
239,6660	227,4600
239,6640 — 2	227,4555 — 4,5
239,6640	227,4555
239,6620 — 2	227,4520 — 3,5

Versuch mit 2% Essigsäure, welche 1 Stunde lang in den Schalen gesotten wurde:

239,6520	227,4315
239,6485 — 3,5	227,4255 — 6
239,6485	227,4255
239,6440 — 4,5	227,4210 — 4,5
239,6440	227,4210
239,6400 — 4	227,4165 — 4,5

Derselbe Versuch mit 4% Essigsäure:

239,6360	227,4090
239,6305 — 5,5	227,4040 — 5
239,6305	227,4040
239,6250 — 5,5	227,3970 — 7

Schale I	Schale II
239,6250	227,3970
239,6215 — 3,5	227,3920 — 5

Vor Beginn einer neuen Versuchsreihe wurde die Innenfläche der Schalen bei den unter VII angegebenen Untersuchungen regelmässig mit Smirgel wieder blank geputzt.

Nachstehend eine übersichtliche und vergleichbare Zusammenstellung der durch die Milchsäure, Essigsäure, Citronensäure, Weinsäure und Buttersäure, und zwar nach der aus den Versuchen sich ergebenden Stärke des Angreifens genannter organischer Säuren, an den nickelplattirten Casserolen herbeigeführten Gewichtsverlusten, ausgedrückt in Milligrammen.

	Milchsäure	Essigsäure	Citronensäure	Weinsäure	Buttersäure
kalt, 2 % 24 Stunden	29,0	26,0	31,0	27,0	13,5
	32,5	29,0	34,0	29,0	10,5
	30,0	24,0	33,5	25,5	10,5
kalt, 4 % 24 Stunden	27,0	30,0	25,0	25,0	10,0
	31,0	30,0	28,5	25,5	11,5
	29,5	28,5	25,0	25,5	12,5
heiss, 2 % 3 Stunden	12,0	12,0	16,0	13,0	7,0
	21,5	13,5	17,5	19,0	10,5
	14,0	14,0	15,0	13,0	9,5
heiss, 4 % 3 Stunden	17,0	18,5	5,0	5,5	9,0
	29,5	24,5	13,0	14,0	15,5
	19,5	24,5	13,0	8,0	12,5
	292,5	274,5	256,5	230,0	132,5

Aus der obigen Zusammenstellung ist nun ersichtlich:

1. Dass bei den kalt angestellten Versuchen die Anwendung einer 2- oder 4 proc. Säure von ziemlich dem gleichen Resultate begleitet war; dagegen bei den heiss angestellten, die der stärkeren Säure auch im allgemeinen einen grösseren Gewichtsverlust an den Geschirren mit sich führte, und wenn dies bei der Citronensäure und Weinsäure nicht zutrifft, so dürften hierbei vielleicht

gewisse Temperaturunterschiede beim Erhitzen von Einfluss gewesen sein.

2. Dass mit Ausnahme der Buttersäure zwischen den anderen angewandten organischen Säuren hinsichtlich der Stärke ihres Angreifens kein wesentlicher Unterschied vorhanden ist und habe ich mich daher auch hauptsächlich auf die Anwendung der Essigsäure, deren Einfluss neben der Milchsäure sich noch am bedeutendsten erwies, bei meinen Versuchen beschränkt. Im übrigen wäre in Betreff des Verhaltens der Säuren noch zu bemerken, dass dieselben in den unter II, III, IV, V, VI angeführten Versuchen und zwar nach Beendigung jedes einzelnen derselben, eine mehr oder minder deutlich ausgesprochene Grünfärbung angenommen hatten; in VII war diese Färbung nur schwach angedeutet, und in I überhaupt nicht mit Sicherheit festzustellen.

Die Innenfläche der Geschirre bot in allen Fällen bereits nach Ablauf des ersten Versuches und soweit die betreffende Säure mit derselben überhaupt in Berührung getreten war, ein leicht angeätztes, mattes Aussehen dar, das gegen Ende eines Untersuchungsganges häufig an einzelnen und zerstreut liegenden Stellen eine braun-schwärzliche Schattirung angenommen hatte. Diese letztere dürfte wohl hauptsächlich auf die geringen Spuren von Eisen zurückzuführen sein, welches dem käuflichen metallischen Nickel (siehe Fresenius, quant. Analyse S. 398) neben anderen chemischen Bestandtheilen stets beigemengt bleibt. Des Weiteren liessen auch die von mir angestellten qualitativen Untersuchungen mit je 3 g eines mir von derselben Fabrik, aus welcher die plattirten Casserolen bezogen worden waren, gütigst zur Verfügung gestellten Stückes Nickelbleches, das Eisen als eine der hauptsächlichsten Verunreinigung desselben erkennen, und drei quantitative Analysen darüber ergaben auch als Resultat, dass diese Beimengung von Eisen in dem Nickelblech nahezu ½ % ausmachte (0,49 % — 0,5 % — 0,456 %). Bei den heiss angestellten Versuchen mit der Essigsäure, Citronensäure und Weinsäure machte sich ausserdem am oberen Rande der Geschirre an einzelnen Stellen ein leichter Anflug von grünlichem Nickelsalz bemerkbar.

Für die Thatsache nun, dass die an den Geschirren gefundenen Gewichtsverluste auch wirklich, oder doch wenigstens sehr annähernd durch eine entsprechende Menge von in Lösung gegangenes Nickel bedingt worden waren, sprechen die folgenden drei, durch eine quantitative Analyse der betreffenden Säuren auf Nickel gewonnenen Resultate.

Infolge Einwirkens einer 4 proc. Essigsäure — kalt — und 24 Stunden lang war der Gewichtsverlust bei der nickelplattirten

Casserolle I	Casserolle II	Casserolle III
25,0 mg	36,5 mg	40 mg

und wurden durch die Analyse gefunden:

23,0 mg	32,2 mg	44 mg

In dem letzten Falle waren der 4 proc. Essigsäure auch noch $^1/_2$ % Chlornatrium hinzugefügt worden.

Die in Fall I und II angewandte chemisch-quantitative Untersuchungsmethode war folgende:

Die 500 ccm Flüssigkeit wurden zunächst in einer Porzellanschale auf einem Wasserbecken bis zur Trockne eingedampft; der dadurch gewonnene Rückstand von meist grün-gelblicher Farbe und nur an seinem Rande von etwas mehr bräunlichem Aussehen wurde sodann mit etwas verdünnter Salzsäure heiss aufgenommen, darauf mit überschüssigem Ammoniak kurze Zeit gekocht und schliesslich filtrirt, wobei die geringen und zur Ausfällung gebrachten Spuren von beigemengtem Eisen auf dem Filter als Eisenoxydhydrate zurückblieben. Waren diese letzteren von nicht gar zu geringer Bedeutung, so wurden dieselben dann nochmals in wenig Salzsäure gelöst und ein zweites Mal mit Ammoniak gefällt, um die etwa bei der ersten Fällung des Eisens mit niedergerissenen Spuren von Nickel wieder frei und in Lösung zu bekommen. Das obige nunmehr sicher von Eisen freie ammoniakalische Filtrat wurde sodann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft; dessen Rückstand mit etwas verdünnter Salzsäure aufgenommen, und aus dieser salzsauren Lösung das Nickel durch Zusatz von mit Alkohol gereinigtem Kalihydrat im Ueberschuss als apfelgrünes Nickeloxydulhydrat gefällt, und dieses

letztere schliesslich, nachdem es vorher sorgfältig auf dem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet und hinterher im Platintiegel geglüht worden war, als Nickeloxydul gewogen.

In Fall III, dem also noch 2,5 g Kochsalz zugesetzt worden waren, wurde der Nickeloxydulhydratfällung erst noch eine solche als Schwefelnickel vorausgeschickt und das getrocknete Schwefelnickel zusammen mit seinem eingeäscherten Filter in wenig Königswasser wieder gelöst. Die Fällung als Schwefelnickel geschah in der Weise, dass dem mit wenig wässeriger Salzsäure wieder in Lösung gebrachten Niederschlag des eingedampften ammoniakalischen Filtrates erst hellgelbes Schwefelammonium und hinterher Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzugefügt, und das Ganze dann bis zum Sieden erhitzt wurde. Aus den drei gewogenen Nickeloxydulmengen, dieselbe betrug in

Fall I 29,5 mg
„ II 41,0
„ III 56,0

welche sich sämmtlich in heisser Salzsäure wenn auch langsam doch klar lösten, liessen sich sodann die oben angegebenen Gewichtszahlen für Nickel berechnen.

Von einer weiteren Ausdehnung dieser Art quantitativer Bestimmungen glaubte ich umsomehr absehen zu dürfen, da ich mich bei allen meinen anderen Untersuchungen stets durch eine qualitative Analyse darüber vergewissert hatte, dass auch in der noch mehrfach verdünnten angewandten Säurelösung immer eine deutliche Nickelreaction nachzuweisen war.

Zu diesem letzteren Nachweise war mir das von C. D. Braun empfohlene und auch von Fresenius in der neuesten Auflage seiner qualitativen Analyse (S. 153) als durchaus zuverlässig erwähnte Kaliumsulfocarbonat sehr willkommen, welches auch in höchst verdünnten Nickellösungen noch eine charakteristische Färbung eintreten lässt.

In Betreff der von mir benützten nickelplattirten Casserolen wäre noch als bemerkenswerth nachzuholen, dass dieselben weder Stiel noch Henkel hatten und daher auch keinerlei Vernietungsstellen zeigten, wie z. B. das von Birnbaum benützte Geschirr,

welches infolgedessen Kupfer und Hartloth mit in Lösung übergehen liess, und auf diese Weise seine Nickelanalysen nicht nur unnöthigerweise complicirte, sondern auch in ihren Endresultaten zu beeinträchtigen im Stande war. Es sei mir gestattet, die Versuche von Birnbaum sowie auch die beiden anderen aus der Literatur mir bekannt gewordenen und zu gleichem Zwecke angestellten von Geerkens und Riche nebst ihren Ergebnissen hier kurz anzuführen.

Geerkens. »2 l frische Kuhmilch in einer grossen Schale aus reinem Nickel bei gewöhnlicher Zimmertemperatur acht Tage lang stehen gelassen, ergaben nach sorgfältig ausgeführter Analyse derselben 0,022 g Nickel«.

Diesen Geerkens'schen Versuch habe ich ebenfalls angestellt. In dem dazu benützten nickelplattirten Eisenblechtopf waren bereits zu wiederholtenmalen saure Früchte eingekocht worden, und hatte dessen Innenfläche infolgedessen ein mattgraues Aussehen (basischer Nickelsalzüberzug ?!) angenommen, das sich auch trotz sorgfältig und wiederholt vorgenommener Reinigung des Topfes nicht beseitigen liess. Die später ausgeführte Nickelanalyse der Milch ergab in diesem Falle nur 3,9 mg. Die Gewichtsdifferenz zwischen der ersten und zweiten Wägung des Topfes betrug auch nur 13 mg; doch muss ich hinzufügen, dass diese letztere wegen der Grösse des Topfes nicht auf einer chemischen, sondern nur auf einer empfindlichen Balancewage bestimmt werden konnte. Nicht ganz unwahrscheinlich scheint mir bezüglich des von Geerkens und mir bei ein und demselben Versuch erlangten sehr verschiedenen Resultates, dass die Nickelgeschirre durch längeren Gebrauch eine gewisse Passivität hinsichtlich ihrer chemichen Angreifbarkeit erlangen und diese vielleicht auf einen sich im Laufe der Zeit bildenden und schwer löslichen Ueberzug von basischem Nickelsalz der Innenfläche derselben zurückzuführen wäre!

R. Birnbaum.

»1. In einem nickelplattirten Eisenblechtopf von 400 ccm Inhalt und mit zwei Henkeln, deren Vernietung aus Kupfer und Hartloth bestand, davon ein Theil bei dem Versuch mit in Lösung

ging, wurden 250 ccm Essig (3,5 % Essigsäurehydrat + 0,5 NaCl) bei aufgelegtem Deckel eine Stunde lang gekocht und die »grünsaure« Lösung nach zwei Stunden in demselben zur Abkühlung stehen gelassen. Deren Analyse auf Nickel ergab:

0,095 g.

2. Bei einer gestielten Casserole von 400 ccm Inhalt, welche 24 Stunden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur dem Angriff von 250 ccm Essig (3,5 % + 0,5 NaCl) ausgesetzt wurde, war das Resultat der Analyse:

0,074 g Nickel,

3. und in einem dritten Falle, wobei in der gleichen Casserole, nachdem dieselbe vorher sorgfältig gereinigt worden, Sauerkirschen eine halbe Stunde gekocht wurden, überzog sich die Unterseite des Deckels sowie die Wandung des Geschirres mit einem grauen Anflug von basischem Nickelsalz, und liess sich in der von den Kirschen abgezogenen Brühe Nickel leicht nachweisen.

M. Riche stellte seine Untersuchungen von 1 bis 6 mit Nickelblech an.

	Angriffsfläche qcm	Versuchsdauer Tage	Nickel in mg
1. Chlornatrium 10 % Lösung . .	80	8	Spuren
do. do. . .	160	16	24
do. do. . .	160	15	10
2. Essigsäure 10 %	80	10	115
do. 0,32 %	160	15	71
do. 3,2 %	160	15	146
3. Natriumcarbonat 10 %	160	16	4,8
4. Ammoniak 13,24 ‰	160	5	11
5. Rothwein, gewöhnl. 11 % Alkohol	80	10	115
do. do. do.	160	16	130
6. Bier, gewöhnl.	80	10	18
do. do.	160	16	40

Butter, welche mehrere Tage und an der freien Luft in einem Nickelgefäss geschmolzen gehalten wurde, vermochte dessen

Glanz nicht zu beeinträchtigen und liessen sich auch nur Spuren von Nickel in derselben nachweisen.

Oel, mit demselben Geschirr 1 Monat lang und bei gewöhnlicher Zimmertemperatur in Berührung, verhielt sich ebenso.

Chlornatrium, 80 g in 200 Wasser gelöst und in einem Nickelgefäss (capsule) 180 g schwer eingedampft, und diesen Process 56 Stunden lang innerhalb 4 Tagen wiederholt, ohne das Salz zu entfernen, hatte zur Folge, dass der ursprüngliche Glanz des Gefässes etwas gelitten und sich in der Salzlösung 25 mg Nickel bestimmen liessen.

Citronensäure 3 % wurde während 52 Stunden innerhalb 4 Tagen in demselben Gefässe gekocht, wobei die obige Säurelösung von Zeit zu Zeit zur Erneuerung kam. Nickelanalyse = 0,121 g.

Natriumcarbonat, 60 g in Wasser gelöst und diese Lösung während 45 Stunden innerhalb 5 Tagen gekocht in demselben Gefässe. Nickelanalyse: 8 mg.

Kaliumcarbonat-Lösung während einer Stunde in einem Nickeltiegel gekocht, schwärzte denselben. Gewichtsverlust unmerklich. Derselbe Versuch mit einer concentrirten Lösung, welche 20 Stunden lang gekocht wurde, ausgeführt, gab dem Tiegelein schwarzes, nicht zu beseitigendes (indélébile!) Aussehen. Nickelanalyse: 0,1 g«.

Zur Bestimmung der in Lösung gegangenen Nickelmengen bediente sich Riche in den meisten Fällen der elektrolytischen Methode, und da dieser Methode heutigen Tags sehr viel Genauigkeit nachgerühmt wird, so verdienen die von ihm bei seinen Analysen gefundenen Nickelwerthe wohl noch ganz besonders der Beachtung.

Uebersieht man nun die von Geerkens, Birnbaum, Riche und mir gefundenen Resultate, so lassen sich daran nicht ohne Berechtigung gewisse theoretische Betrachtungen knüpfen, welche die Möglichkeit ins Auge fassen, dass gelegentlich bei der Zubereitung namentlich von stark säurehaltigen Speisen in Nickelgeschirren doch nicht ganz unbedeutende Mengen dieses Metalles in Lösung gehen, und bei deren regelmässiger und andauernder Aufnahme in den menschlichen Organismus eine

schädliche Wirkung auf diesen entfalten könnten. Derartigen theoretischen Bedenken gegenüber sei mir gestattet, die von Geerkens und Laborde und Riche aus ihren zahlreichen und mit verschiedenen Nickelsalzen ausgeführten physiologischen Thierexperimenten gezogenen Gutachten wörtlich, und zwar das von den beiden letztgenannten Forschern, im Originaltext hier anzuführen.

Geerkens: »Der häusliche Gebrauch vernickelten Geschirres ist ungefährlich, da die selbst unter günstigen Umständen nur geringen Mengen von Nickel, welche in Lösung gehen, noch nicht geeignet sind, giftig zu werden«.

Laborde und Riche: »Le nickel, dans les applications usuelles, notamment dans l'outillage pharmaceutique et alimentaire, peut et doit être considéré comme dépourvu de tout danger pour la santé.«

Zur Abgebung eines solchen Urtheils mussten Laborde und Riche unwillkürlich gedrängt werden im Hinblick auf die von ihnen bei einem sehr energisch und andauernd durchgeführten Fütterungsversuch mit schwefelsaurem Nickelsalz an einem und demselben Hunde erlangten Resultate. Bei diesem Versuche kamen im Laufe von 160 Tagen im Ganzen 100,75 g des genannten Salzes zur Verfütterung (= 21,35 g Ni) und wurde der Hund dann schliesslich, nachdem er sich von den durch grössere Gaben (1,5 bis 2,0 g) dieses Salzes herbeigeführten toxischen Erscheinungen — bestehend in gastro-enteritischen und neuropathischen Symptomen — wieder vollständig erholt hatte, und durchaus normales Verhalten darbot, getödtet. Die dann von Laborde gemachte Section liess »aucune lésion ni altération« an dem Hunde wahrnehmen, und die an diese Section sich anschliessenden und von Riche ausgeführten quantitativ-chemischen Analysen der einzelnen Organe auf ihren eventuellen Nickelgehalt, führten zu folgenden interessanten Aufschlüssen:

Urin (aus der Blase aufgefangen) . .	0,001 g
Nieren	0,002
Blut (ca. 150 g)	0,002
Lungen	0,002

Herz	0,002 g
Magendarm (intestins)	0,002
Muskulatur der Beine	0,004
Leber	0,008
Knochen (ca. 1 kg)	0,002
Nervensystem (Gehirn etc.)	0,007

Bei diesen Befunden dürfte auch noch mitzuberücksichtigen sein, dass der Versuch mit einer Nickelverbindung ausgeführt wurde, welche nach den Angaben von Kobert (siehe dessen praktische Toxikologie S. 64) ätzend wirkt; eine Eigenschaft, welche den organischen Nickelsalzverbindungen, wie solche bei dem Küchengebrauche der Nickelgeschirre auftreten könnten, doch wahrscheinlich abgeht.

Bei einem Versuche, den ich mit einer 16 kg schweren Hündin anstellte, und wobei dem aus reinem Fleische bestehenden Futter derselben 15 ccm einer wässerigen Lösung eines essigsauren Nickelsalzes (= 0,2094 g Nickel) beigemengt worden waren, liess sich nach 3 Tagen in dem sorgfältig aufgefangenen und zum Theil reinschwarz gefärbtem Kothe durch eine quantitative chemische Analyse desselben genau die oben angegebene Menge Nickel, also 0,2094 g, wieder nachweisen.

Den Anschauungen nun von Geerkens, sowie von Laborde und Riche scheint mir auch van Hamel-Roos[1]) und zwar ebenfalls gestützt auf seine experimentellen Fütterungsversuche mit essigsaurem Nickelsalze an einem Hunde, auf dem letzten internationalen Hygieniker-Congress in Wien im September 1887 beigetreten zu sein, wenn auch noch mit einer gewissen Zurückhaltung; wenigtens ist der Wortlaut eines Referates seiner dort gemachten Aussagen, »dass das absolute Verbot (in Oesterreich besteht ein solches seit dem Jahre 1886) von Nickelgeschirren im Haushalt nicht genügend motivirt sei«.

Das physiologische Resultat eines in genannter Richtung angestellten Experimentes an einem Menschen kam bislang noch nicht zur Veröffentlichung, und möchte ich mir daher erlauben,

1) Van Hamel-Roos, Revue des fals. d. denrées alimentaires 1, 31. Ref.: Centralbl. für allgem. Gesundheitspflege 1888 7. Jahrg.

hier zum Schlusse noch über ein solches zu referiren, dem der Schreiber dieser Zeilen und dessen Frau seit nun bereits fünf Jahren unterworfen gewesen sind.

Während des obengenannten Zeitraumes waren in unserer Haushaltung Nickelkochgeschirre in beständigem Gebrauche und dienten dieselben auch ausschliesslich zum Einmachen von Früchten aller Art, welche entweder nur in kleinen Quantitäten für den täglichen und raschen Consum oder auch in grösseren Quantitäten für den Winterbedarf eingekauft worden waren; trotz alledem wüsste ich über keine einzige Störung in unserem gesundheitlichen Wohlbefinden, und zwar während dieser langen Zeitperiode zu berichten, die auch nur im entferntesten an die von Anderson Stuart[1]), Geerkens, Laborde und Riche u. a. sehr genau beschriebenen Symptome einer acuten oder chronischen Nickelvergiftung, wie solche sich bei ihren zahlreichen Thierexperimenten ergeben haben, erinnern könnte. Aus diesem Grunde möchte auch ich mich den Anschauungen von der Gefahrlosigkeit der Nickelgeschirre im häuslichen Gebrauche, vorausgesetzt, dass dieselben aus einer renommirten Fabrik bezogen worden sind, hiermit angeschlossen, und im übrigen hier nur noch ausgesprochen haben, dass es auf alle Fälle nicht schaden könnte, wenn die Herren Fabrikanten der Nickel-Kochgeschirre dieser ihrer Waare eine kurze Gebrauchsanweisung beilegten, um dieselbe einerseits vor einer unzweckmässigen Verwendung — wohin z. B. auch das Aufbewahren von Speisen in den Geschirren zu rechnen wäre — und damit und andererseits auch vor einem unberechtigten und unverdienten Misscredit zu bewahren.

---

1) Stuart Anderson, Ueber experimentelle Wirkungen von Nickelsalzen«. Journal of Anatomy and Physiology, October 1883. Archiv f. experim. Pathologie Bd. 18 S. 151.